

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

[12] 发明专利申请公开说明书

C08L 23/00
C08K 5/15 C08K 9/04
C07D493/04

[21] 申请号 98802251.6

[43]公开日 2000 年 3 月 8 日

[11]公开号 CN 1246881A

[22]申请日 1998.2.2 [21]申请号 98802251.6

[30]优先权

[32]1997.2.4 [33]JP [31]37194/1997

[86]国际申请 PCT/JP98/00420 1998.2.2

[87]国际公布 WO98/33851 日 1998.8.6

[85]进入国家阶段日期 1999.8.3

[71]申请人 新日本理化株式会社

地址 日本京都

[72]发明人 小林稔明

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 丁业平 王达佐

权利要求书 6 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 粒状二缩醛组合物、其制备方法、以及聚烯烃树脂组合物和模塑制品

[57]摘要

本发明提供了一种粒状二缩醛组合物,其中包含(a)二缩醛,如 1,3:2,4-双-O-(亚苄基)-D-山梨醇或亲核取代产物的粉末,和(b)粘合剂,所述粒状二缩醛组合物是通过在等于或高于粘合剂熔点或软化点且低于二缩醛熔点的某个温度下,搅拌包含二缩醛粉末原料和粘合剂的混合物,然后将所得混合物模塑成颗粒,或通过粉碎经所述模塑法得到的所述颗粒而制成,所述粒状二缩醛组合物中的二缩醛颗粒通过粘合剂而相互粘结在一起并聚集,所述粒状二缩醛组合物中的粘合剂包覆每个二缩醛颗粒的部分或整个表面、或粘附到每个二缩醛颗粒的部分或整个表面上;本发明还提供了上述粒状二缩醛组合物的制备方法;以及,可得自所述粒状二缩醛组合物和聚烯烃树脂的树脂组合物,和可得自所述树脂组合物的模塑制品。

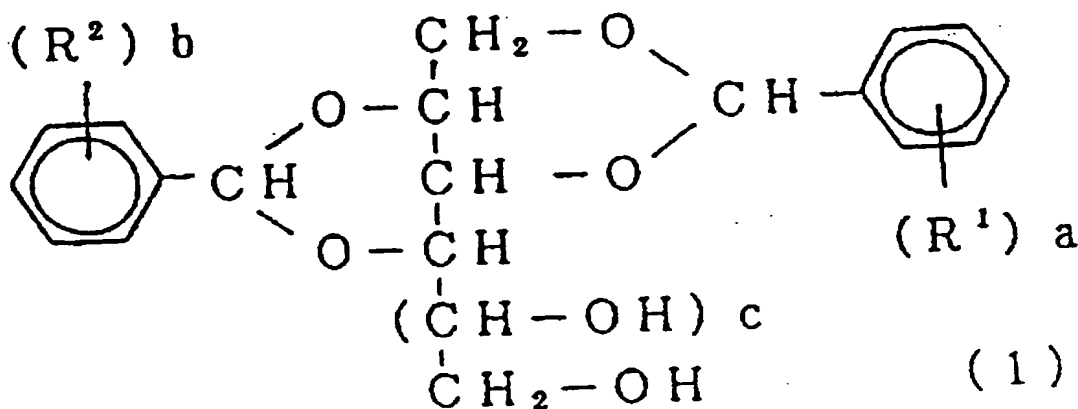
专利文献出版社出版

ISSN 1008-4274

00000000

权 利 要 求 书

1. 一种粒状二缩醛组合物，包含二缩醛的粉末和粘合剂，其中所述二缩醛由结构式(1)表示：



其中 R^1 和 R^2 相同或不同且各自表示氢原子、具有 1-4 个碳原子的烷基、具有 1-4 个碳原子的烷氧基或卤素原子， a 和 b 各自表示 1-5 的整数，且 c 表示 0 或 1，

所述粒状二缩醛组合物是通过在等于或高于粘合剂熔点或软化点但低于二缩醛熔点的某个温度下，搅拌包含式(1)所示二缩醛的粉末原料和粘合剂的混合物，然后将所得混合物模塑成颗粒，或将经所述模塑法制得的所述颗粒粉碎而制成，

所述粒状二缩醛组合物中的二缩醛颗粒通过粘合剂而相互粘结在一起并聚集，

所述粒状二缩醛组合物中的粘合剂包覆每个二缩醛颗粒的部分表面或整个表面、或粘附到每个二缩醛颗粒的部分表面或整个表面上。

2. 根据权利要求 1 的粒状二缩醛组合物，其中所述粘合剂是至少一种其熔点或软化点等于或低于所述二缩醛熔点的有机化合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 的粒状二缩醛组合物，其中所述粘合剂是选自以下物质的至少一种有机化合物：高级脂肪酸、高级醇、聚丙二醇、脂肪酸烷基酯、可具有一个羟基的多羧酸、可具有一个羟基的

4

多羧酸的酯、多元醇脂肪酸酯、聚氧乙烯高级烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、脂族烃、油、脂肪、高级脂肪酸酰胺、松香和松香衍生物。

5 4. 根据权利要求 1 或 2 的粒状二缩醛组合物，其中所述粘合剂是选自以下物质的至少一种有机化合物：硬脂酸、二十二烷酸、二聚酸、己二酸、丁烷四羧酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、十八烷醇、二十二烷醇、2-己基癸醇、2-辛基十二烷醇、2-癸基四癸醇、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、柠檬酸单-(二-或三-)十八烷基酯、苹果酸单十八烷基酯、乙酰柠檬酸三丁基酯、己二酸 2-乙基己酯、己二酸辛酯、己二酸二异壬酯、己二酸月桂基酯、糠蜡、季戊四醇硬脂酸酯、三羟甲基丙烷月桂酸酯、二甘油硬脂酸酯、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、氢化石油树脂、单甘油硬脂酸酯、硬脂酰胺和油酰胺。

10

15 5. 根据权利要求 1 的粒状二缩醛组合物，其中所述粘合剂的用量为相对于每 100 重量份起始二缩醛粉末，使用 1-100 重量份的粘合剂。

20 6. 根据权利要求 1 的粒状二缩醛组合物，它是通过将上述混合物模塑成颗粒而得到的，且其表观比重为 0.5 或更高。

25 7. 根据权利要求 1 的粒状二缩醛组合物，它可通过粉碎由上述混合物模塑成的颗粒而得到，且其表观比重为 0.4 或更高。

8. 根据权利要求 1 的粒状二缩醛组合物，其硬度为 $1-80\text{kg/cm}^2$ 。

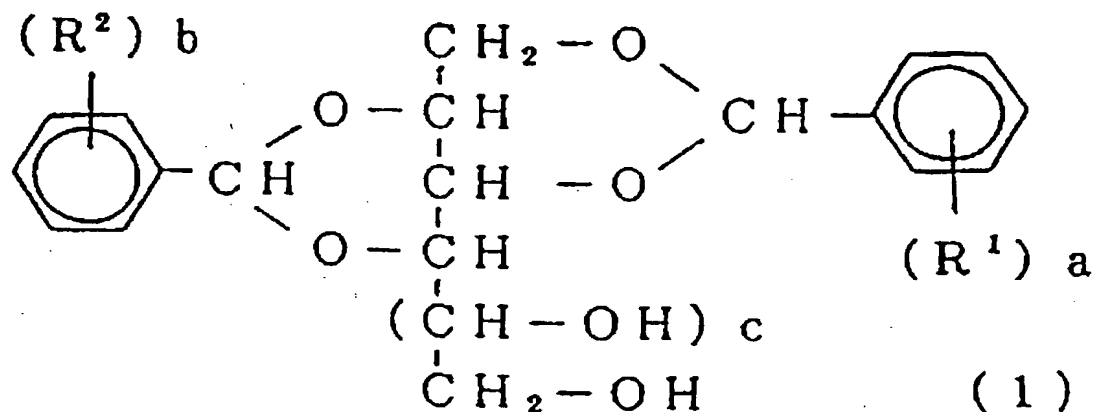
25 9. 根据权利要求 1 的粒状二缩醛组合物，其硬度为 $5-30\text{kg/cm}^2$ 。

30 10. 根据权利要求 1 的粒状二缩醛组合物，它是平均截面直径为 0.5-100 毫米且平均长度为 0.5-100 毫米的圆柱体形状的。

11. 根据权利要求 1 的粒状二缩醛组合物, 它还包含选自乳酸、 C_{8-22} 脂肪酸和 12-羟基硬脂酸的锂盐、钾盐、钙盐、铝盐、镁盐和锌盐中的至少一种羧酸金属盐。

12. 一种粉状二缩醛组合物, 它的粒径为 1-500 微米, 且可通过将根据权利要求 1 模塑的颗粒状的二缩醛组合物粉碎而得到。

13. 一种聚烯烃树脂组合物，它通过加热和熔化包含(a)聚烯烃树脂和(b)粒状二缩醛组合物的混合物，然后再将所得熔融聚烯烃树脂组合物挤出以形成粒料而得到，所述粒状二缩醛组合物包含二缩醛的粉末和粘合剂，所述二缩醛由结构式(1)表示：



其中 R^1 和 R^2 相同或不同且各自表示氢原子、具有 1-4 个碳原子的烷基、具有 1-4 个碳原子的烷氧基或卤素原子, a 和 b 各自表示 1-5 的整数, 且 c 表示 0 或 1,

所述粒状二缩醛组合物是通过在等于或高于粘合剂熔点或软化点但低于二缩醛熔点的某个温度下，搅拌包含式(1)所示二缩醛的粉末原料和粘合剂的混合物，然后将所得混合物模塑成颗粒，或将经所述模塑法制得的所述颗粒粉碎而制成，

所述粒状二缩醛组合物中的二缩醛粉末的二缩醛颗粒通过粘合剂而相互粘结在一起并聚集，

所述粒状二缩醛组合物中的粘合剂包覆每个二缩醛颗粒的部分表面或整个表面、或粘附到每个二缩醛颗粒的部分表面或整个表面上。



14. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物, 其中, 以式(1)二缩醛计, 所述粒状二缩醛组合物的用量为相对于每 100 重量份聚烯烃树脂, 使用 0.01-3 重量份。

5

15. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物, 其中所述粘合剂是至少一种其熔点或软化点等于或低于所述二缩醛熔点的有机化合物。

10

16. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物, 其中所述粘合剂是选自以下物质的至少一种有机化合物: 高级脂肪酸、高级醇、聚丙二醇、脂肪酸烷基酯、可具有一个羟基的多羧酸、可具有一个羟基的多羧酸的酯、多元醇脂肪酸酯、聚氧乙烯高级烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、脂族烃、油、脂肪、高级脂肪酸酰胺、松香和松香衍生物。

15

17. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物, 其中所述粘合剂是选自以下物质的至少一种有机化合物: 硬脂酸、二十二烷酸、二聚酸、己二酸、丁烷四羧酸、柠檬酸、苹果酸、琥珀酸、十八烷醇、二十二烷醇、2-己基癸醇、2-辛基十二烷醇、2-癸基四癸醇、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、柠檬酸单-(二-或三-)十八烷基酯、苹果酸单十八烷基酯、乙酰柠檬酸三丁基酯、己二酸 2-乙基己酯、己二酸辛酯、己二酸二异壬酯、己二酸月桂基酯、糠蜡、季戊四醇硬脂酸酯、三羟甲基丙烷月桂酸酯、二甘油硬脂酸酯、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、氢化石油树脂、单甘油硬脂酸酯、硬脂酰胺和油酰胺。

20

25

18. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物, 其中所述粘合剂的用量为相对于每 100 重量份起始二缩醛粉末, 使用 1-100 重量份的粘合剂。

30

19. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物, 其中粒状二缩醛组合物是通过将上述混合物模塑成颗粒而得到的, 且其表观比重为 0.5

或更高。

20. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物，其中粒状二缩醛组合物可通过粉碎由上述混合物模塑成的颗粒而得到，且其表观比重为 0.4 或更高。

21. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物，其中所述粒状二缩醛组合物的硬度为 $1-80\text{kg/cm}^2$ 。

22. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物，其中所述粒状二缩醛组合物的硬度为 $5-30\text{kg/cm}^2$ 。

23. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物，其中所述粒状二缩醛组合物是平均截面直径为 0.5-100 毫米且平均长度为 0.5-100 毫米的圆柱体形状的。

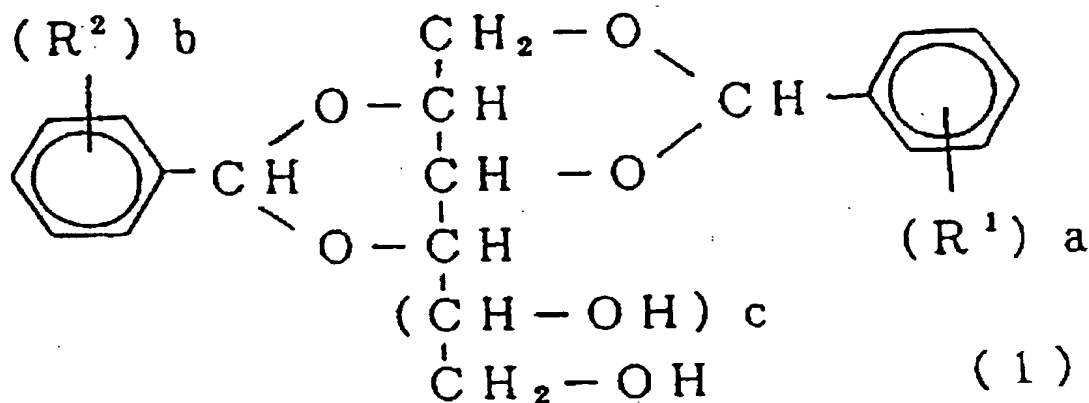
24. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物，其中所述粒状二缩醛组合物还包含选自乳酸、 C_{8-22} 脂肪酸和 12-羟基硬脂酸的锂盐、钾盐、钙盐、铝盐、镁盐和锌盐中的至少一种羧酸金属盐。

25. 根据权利要求 13 的聚烯烃树脂组合物，其中所述粒状二缩醛组合物是粒径为 1-500 微米的粉状二缩醛组合物，且所述粉状二缩醛组合物可通过粉碎由所述模塑法制成的颗粒状的二缩醛组合物而得到。

26. 一种模塑制品，可通过模塑根据权利要求 13-25 中任何一项的聚烯烃树脂组合物而得到。

27. 一种用于制备粒状二缩醛组合物的方法，所述粒状二缩醛组合物是通过模塑法得到的颗粒、或是通过模塑法得到的颗粒的粉碎产

物，所述颗粒包含二缩醛的粉末和粘合剂，所述二缩醛由结构式(1)表示：



其中 R^1 和 R^2 相同或不同且各自表示氢原子、具有 1-4 个碳原子的烷基、具有 1-4 个碳原子的烷氧基或卤素原子，a 和 b 各自表示 1-5 的整数，且 c 表示 0 或 1，

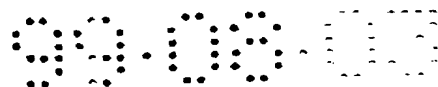
所述二缩醛粉末的二缩醛颗粒通过粘合剂而相互粘结在一起并聚集，

所述粘合剂包覆每个二缩醛颗粒的部分表面或整个表面、或粘附到每个二缩醛颗粒的部分表面或整个表面上，

该方法包括以下步骤：

(i) 在等于或高于所述粘合剂熔点或软化点但低于所述二缩醛熔点的某个温度下，搅拌包含式(1)所示二缩醛的粉末原料和粘合剂的混合物，然后

(ii) 将所得混合物模塑成颗粒，然后如果需要，再将由所述模塑法得到的颗粒粉碎。



说明书

粒状二缩醛组合物、其制备方法、以及 聚烯烃树脂组合物和模塑制品

5

技术领域

本发明涉及新的且有用的粒状二缩醛组合物、其制备方法、以及通过使用该二缩醛组合物制成的聚烯烃树脂组合物和模塑制品。

10

背景技术

二缩醛，通常为二亚苄基山梨醇及其亲核取代产物，作为官能试剂，它广泛用作聚烯烃树脂的亲核试剂、各种流体或类似物的胶凝剂。

15

二缩醛的常规产品形式为具有约 0.1-0.2 的表观比重的松散细粉末。已经提出这样一种方法，其中二缩醛粉末被进一步粉碎成超细粉末以提高二缩醛粉末在聚烯烃树脂中的溶解度(日本未审专利公开号 145431/1994)。

20

超细粉末的可转移性不好，因为它们具有 0.1 或更低的小表观比重，而且往往在导管和料斗中造成壅塞并易产生尘埃，这增加了尘埃爆炸的可能性。此外，它们往往在储存过程中聚集成固态饼，因此缺乏储存稳定性。

25

类似地，二缩醛的细粉末往往在加入到树脂或流体中时产生尘埃。由于这些粉末具有堆积性能(颗粒间的粘附性强)，它们的流动性能不好，因此往往在导管或料斗中造成壅塞。另外，它们易在储存过程中发生聚集。

30

因此，一直需要采取有效措施以提高细粉末的可转移性和储存稳定性，用于防止尘埃爆炸，并保持无尘的工作环境。但已知没有一种



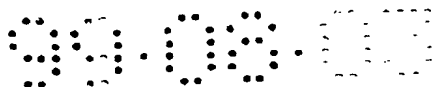
方法能够解决二缩醛在可转移性、尘埃、储存稳定性等方面的问题。

5 顺便说说，已知一种将塑料添加剂造粒的方法。DE3639874 公开了一种用于制备添加剂颗粒的方法和装置，该方法将添加剂，如填料、成核剂、着色剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、光稳定剂等与在 100℃或更低的温度下具有活性的载体或粘合剂进行混合，然后将该混合物在 100℃或更低温度下进行压缩。但所述出版物没有具体给出成核剂和粘合剂的种类。因此，该公开技术并不是用于提高可转移性的技术，也没有针对特定化合物采取尘埃防范措施。

10 据日本已审专利公开号 423/1989 和日本未审专利公开号 126352/1989 描述，粉状二缩醛组合物可通过将粉状二缩醛加入包含高级脂肪酸的含水乳液中，搅拌该混合物，分离出粉末，然后干燥而得到，所述粉状二缩醛组合物包含涂有高级脂肪酸的二缩醛颗粒；而且包含二缩醛组合物的树脂组合物在透明性、刚性等性能方面得到提高。

20 日本待审专利公开号 245843/1996 提出：一种包含与羧酸酰胺或二十二烷酸充分混合的二缩醛颗粒的粉状组合物，所述粉状组合物是通过将二缩醛粉末与羧酸酰胺或二十二烷酸溶于溶剂而得的溶液或分散液进行混合，然后去除溶剂而制成；或一种包含其表面涂有羧酸酰胺的二缩醛颗粒的粉状二缩醛组合物，所述粉状二缩醛组合物通过将二缩醛粉末加入羧酸酰胺的液体乳液中，然后蒸发干燥溶剂而得到。据该出版物披露，通过使用羧酸酰胺，尤其可降低二缩醛的熔点，因此得以在较低温度下进行模塑。

30 但以上的粉状组合物在储存过程中往往由于熔化或类似作用而聚集，因为其涂料具有较低的熔点或易于进行二次结晶。此外，该粉状组合物的流动性能或可转移性并不明显提高，这部分归因于该组合物具有最高 0.38 的低表观比重。



更具体地说，按照日本已审专利公开号 423/1989 和日本未审专利公开号 126352/1989 的方法，用高级脂肪酸涂覆二缩醛的表面。但粉状组合物的流动性能不足够，这部分归因于其约 0.3 的低表观比重。此外，该组合物非常易于在约 60℃或在负荷下发生聚集。

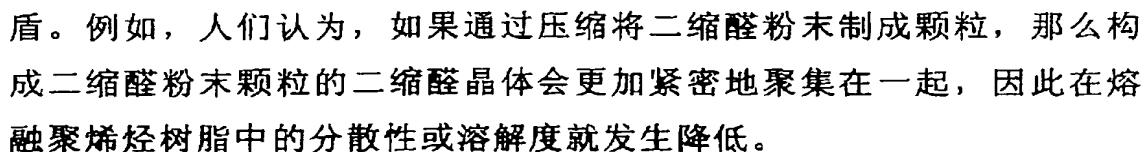
按照日本未审专利公开号 245843/1996 的方法，溶剂在混合步骤中是必需的，因此必须使用溶剂回收体系和混合装置。因此，该方法在经济上价值较低，此外，所得粉状组合物的流动性能不足，这种结果一部分是因为，由于可能是在去除溶剂时形成的孔而导致该组合物具有约 0.3 的低表观比重。

本发明的公开

本发明的一个目的是通过一种经济的方法，提供一种新的且有用的商品形式二缩醛组合物，它在自动计量装置和类似物中具有优异的可加工性，在防止尘埃生成、防止爆炸等现象方面非常安全，在导管或料斗中具有优异的可转移性，易于处理而不生成尘埃，且具有良好的储存稳定性，同时不会破坏在熔融树脂中的树脂改性性能、溶解度或分散性、以及二缩醛本身所具有的胶凝能力特征。

本发明人进行深入研究并解决了以上问题，并且认为，如果不使用特殊的大装置进行溶剂回收或类似处理，而能将包含二缩醛作为基本组分的组合物制成表观比重为 0.4 或更高，尤其是 0.5 或更高的细颗粒(或超细颗粒)或颗粒，那么可提高可转移性并解决尘埃问题，而且用于储存或运输二缩醛粉末的容器尺寸就变得较小。

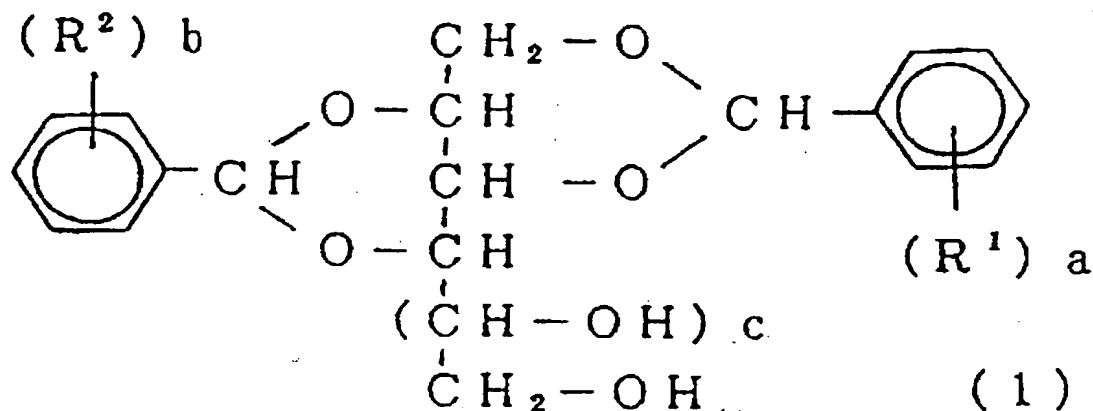
另一方面，可以注意到，通过将二缩醛制成颗粒可使其表观比重增加，但这破坏了在熔融聚烯烃树脂中的树脂改性性能、溶解度或分散性、或二缩醛本身所具有的胶凝能力特征，因为，造粒导致表观比重增大，这被认为与在熔融聚烯烃树脂中的良好溶解度或分散性相矛



本发明人在各种条件下进行了更深入的研究，结果发现，具有较高表观比重以及良好储存稳定性和可转移性的粒状二缩醛组合物可通过将二缩醛粉末与特定粘合剂(不是粘合剂在水、有机溶剂或类似液体介质中的溶液或分散体，也就是说，不使用需要在生产过程中进行回收的那些液体介质)的熔料进行混合，然后再将所得混合物模塑成颗粒，或通过粉碎所得颗粒而得到。还已令人惊奇地发现，所得粒状组合物尽管具有较高的表观比重，但其在熔融聚烯烃树脂中的分散性或溶解度却得到提高，因此实现了以上的目的。

因此，本发明人发现，以上目的可通过粒状二缩醛组合物或其粉碎产物而实现，所述组合物可这样制备：在等于或高于粘合剂熔点或软化点但低于二缩醛熔点的某个温度下，搅拌包含二缩醛粉末和粘合剂的混合物，以涂覆二缩醛颗粒的表面，然后将所得混合物制成颗粒。本发明已经在这些发现的基础上得以完成。

本发明提供了一种粒状二缩醛组合物，其中包含由结构式(1)表示的二缩醛的粉末和粘合剂：



其中 R^1 和 R^2 相同或不同，且各自表示氢原子、具有 1-4 个碳原



子的烷基、具有 1-4 个碳原子的烷氧基、或卤素原子，a 和 b 各自表示 1-5 的整数，且 c 表示 0 或 1，

所述粒状二缩醛组合物通过在等于或高于粘合剂熔点或软化点但低于二缩醛熔点的某个温度下，搅拌包含式(1)所示二缩醛的粉末原料和粘合剂的混合物，然后再将所得混合物模塑成颗粒，或通过将经所述模塑法得到的所述颗粒粉碎而制成，

所述粒状二缩醛组合物中的二缩醛颗粒通过粘合剂而相互粘结在一起并聚集，且

所述粒状二缩醛组合物中的粘合剂包覆每个二缩醛颗粒的部分表面或整个表面，或粘附到每个二缩醛颗粒的部分表面或整个表面上。

经过造粒加工过程中的压缩后的结果是，构成粒状二缩醛组合物中颗粒的二缩醛细晶体比构成起始二缩醛粉末颗粒的二缩醛晶体更加紧密地聚集在一起。

本发明还提供了一种可得自本发明粒状二缩醛组合物和聚烯烃树脂的聚烯烃树脂组合物、以及一种可得自该聚烯烃树脂组合物的模塑制品。

按照本发明，在造粒加工步骤中，通过各种操作，如以预定压缩比进行压缩、搅拌、挤出等操作，将压力施加到起始二缩醛粉末上。结果，构成二缩醛颗粒的二缩醛细晶体更加紧密地聚集在一起。因此，构成粒状二缩醛组合物中二缩醛颗粒的二缩醛细晶体比起始二缩醛粉末颗粒的二缩醛细晶体更加紧密地聚集在一起，这样可提高其表观比重。

在本发明的粒状二缩醛组合物中，通过将二缩醛粉末与粘合剂的混合物模塑成颗粒而得到的颗粒包含许多通过粘合剂相互粘结并聚集的二缩醛颗粒，其中所述粘合剂包覆了每个二缩醛颗粒的部分表面或基本上全部表面。



通过粉碎由所述模塑法得到的上述颗粒，可制成粒状二缩醛组合
物，它包含通过粘合剂相互粘结并聚集在一起的许多二缩醛颗粒，其
中所述粘合剂包覆了每个二缩醛颗粒的部分表面或全部表面。

5

在每种组合物中，在二缩醛颗粒内部基本上不存在任何粘合剂。

以下将更详细描述本发明。

10

二缩醛

在结构式(1)中，具有 1-4 个碳原子的烷基的例子为甲基、乙基、
正丙基、异丙基、异丁基、正丁基和类似基团。具有 1-4 个碳原子的
烷氧基的例子为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基和
类似基团。卤素原子可以是氯、溴、氟等。

15

a 和 b 分别表示 1-5 的整数，优选 1-3。c 优选为 1。

20

由 R^1 和 R^2 表示的取代基的位置可以是邻位、间位或对位(当 a 和
b 为 1 时)，也可以是，例如 2,4-、3,4-或 3,5-位(当 a 和 b 为 2 时)，还
可以是，例如 2,4,5-或 3,4,5-位(当 a 和 b 为 3 时)。

25

由结构式(1)表示的二缩醛的典型例子为：

1,3:2,4-双-O-(亚苄基)-D-山梨醇，

1,3:2,4-双-O-(对-甲基亚苄基)-D-山梨醇，

1,3:2,4-双-O-(对-乙基亚苄基)-D-山梨醇，

1,3:2,4-双-O-(对-异丙基亚苄基)-D-山梨醇，

1,3:2,4-双-O-(2,4-二甲基亚苄基)-D-山梨醇，

1,3:2,4-双-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨醇，

1,3:2,4-双-O-(3,5-二甲基亚苄基)-D-山梨醇，

30

1,3:2,4-双-O-(2,4,5-三甲基亚苄基)-D-山梨醇，

1,3:2,4-双-O-(对-氯亚苄基)-D-山梨醇,

1,3-O-亚苄基-2,4-O-(2,4-二甲基亚苄基)-D-山梨醇,

1,3-O-(2,4-二甲基亚苄基)-2,4-O-亚苄基-D-山梨醇,

1,3-O-亚苄基-2,4-O-(3,4-二甲基亚苄基)-D-山梨醇,

5 1,3-O-(3,4-二甲基亚苄基)-2,4-O-亚苄基-D-山梨醇,

和类似物。它们可单独使用或以两种或多种的混合物形式使用。

这些二缩醛是已知的且易于得到或易于通过已知方法来制备。

10 在本发明中, 二缩醛以粉末形式使用。其粒径不受限制, 而且其有用产品为目前市售的粉末产品、和在其制备过程中形成的被制成粉末的二缩醛。

这种起始二缩醛粉末的表观比重通常为约 0.1-0.2, 或最高约 0.3。

15 一般来说, 起始二缩醛粉末的平均粒径为约 1 微米-约 1 毫米较为有利, 优选为约 10-500 微米。

20 二缩醛粉末的平均粒径(微米)是用由 Horiba Seisakusho 制造的具有激光衍射/散射装置的粒径分布测量仪“LA-910”(商品名)来测定的。

粘合剂

25 用于将二缩醛保持颗粒态的粘合剂是其熔点或软化点(如, 为 230 °C或更低, 优选 200 °C或更低, 尤其是 0-180 °C)等于或低于所用二缩醛熔点的有机化合物。

30 如果使用这种可根据需要加热液化同时将二缩醛保持成固态的粘合剂, 将所得粉末、膏体或组合物通过捏合和挤出、压片之类的造粒工艺模塑成颗粒, 然后冷却所得颗粒, 那么这种粘合剂可产生粘结效果, 产生具有高表观比重和良好流动性能、可转移性和储存稳定性的



二缩醛颗粒(片剂、粒料、颗粒等形式)。

可推荐用于本发明的粘合剂的具体例子包括选自以下物质的至少一种有机化合物：高级脂肪酸、高级醇、聚丙二醇、脂肪酸烷基酯、
5 可具有一个羟基的多羧酸、可具有一个羟基的多羧酸酯、多元醇脂肪酸酯、聚氧乙烯高级烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、脂族烃、油、脂肪、高级脂肪酸酰胺、松香和松香衍生物、其熔点或软化点低于所用二缩醛熔点的所述有机化合物和其熔点或软化点为 200℃或更低，尤其是约 0-180℃的所述有机化合物。

10 可以推荐的高级脂肪酸为 C_{14-40} ，优选 C_{16-24} 饱和或不饱和脂肪酸，其中硬脂酸、异硬脂酸、二十二烷酸、二聚酸和类似物是特别优选的。

15 可以推荐的高级醇为 C_{8-40} ，优选 C_{16-24} 直链或支链饱和或不饱和脂肪醇，其中十八烷醇、二十二烷醇、2-己基癸醇、2-辛基-十二烷醇、2-癸基四癸醇和类似的二聚醇是特别优选的。

优选的聚丙二醇是分子量为约 400-7000 的那些。

20 可以推荐的脂肪酸烷基酯为 C_{8-22} ，优选 C_{14-18} 饱和或不饱和脂肪酸与 C_{4-22} 直链或支链饱和脂肪醇的酯，其中硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯和类似物是特别优选的。

25 作为可具有一个羟基的多羧酸或具有一个羟基的多羧酸酯，可以推荐具有约 2-18 个碳原子且可具有一个羟基的各种多羧酸，如二-、三-或四羧酸；以及可具有一个羟基的所述多羧酸与 C_{2-22} 饱和或不饱和脂肪醇的酯类，如单-、二-或三酯。可具有一个羟基的多羧酸的例子包括琥珀酸、柠檬酸、苹果酸、乙酰柠檬酸、己二酸、癸二酸、六
30 氢邻苯二甲酸、丁烷四羧酸和类似物。它们可作为酸而使用或作为用



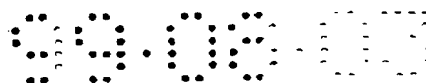
于制备可具有一个羟基的多羧酸的酯的酸组分。 C_{2-22} 饱和或不饱和脂肪醇组分可以是, 例如丁醇、2-乙基己醇、异壬醇、月桂醇、十八烷醇、油醇、鲸蜡醇、二十二烷醇、正辛醇和类似物。优选的苹果酸酯为苹果酸单烷基(C_{2-22})酯。在这些可具有一个羟基的多羧酸的酯中, 特别优选的是柠檬酸单-(二-或三-)十八烷基酯、苹果酸单十八烷基酯、乙酰柠檬酸三丁基酯、己二酸 2-乙基己酯、己二酸正辛酯、己二酸二异壬酯、己二酸月桂基酯和类似物。

多元醇脂肪酸酯(包括全酯和部分酯)的例子为二-至六-元醇与 C_{8-22} 脂肪酸的全酯和部分酯。特别推荐的是甘油与 C_{8-22} 脂肪酸及其乙酰化产物的单-(或二-)酯、脱水山梨醇脂肪酸(C_{8-22})酯、乙二醇脂肪酸(C_{8-22})酯、丙二醇脂肪酸(C_{8-22})酯、蔗糖脂肪酸(C_{8-22})酯、季戊四醇脂肪酸(C_{8-22})酯、三羟甲基丙烷脂肪酸(C_{8-22})酯、聚甘油脂肪酸(C_{8-22})酯、聚氧乙烯(如, 20 摩尔)甘油脂肪酸(C_{8-22})酯、聚氧乙烯(如, 20 摩尔)脱水山梨醇脂肪酸(C_{8-22})酯、聚乙二醇脂肪酸(C_{8-18})酯、和聚丙二醇脂肪酸(C_{8-18})酯。其中, 特别优选的是季戊四醇硬脂酸酯、三羟甲基丙烷月桂酸酯、二甘油硬脂酸酯和类似物。

优选的聚氧乙烯高级烷基醚为具有约 12-22 个碳原子的高级醇与 1-20 摩尔氧化乙烯的加成物。

优选的聚氧乙烯烷基苯基醚为, 其烷基具有约 1-18 个碳原子的苯酚与 1-20 摩尔氧化乙烯的加成物。

优选的脂族烃为液体石蜡、合成石蜡、古马隆树脂、茛树脂、石蜡油、石油树脂、氢化石油树脂、石油蜡、微晶蜡、褐煤蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、无味轻质石油烃、和类似物。其中, 特别优选的是聚烯烃蜡, 如聚乙烯蜡(优选具有 400-8000 的数均分子量)和聚丙烯蜡(优选具有 200-9000 的数均分子量)、氢化石油树脂和类似物。



油和脂肪的例子为氢化食用油和脂肪、氢化蓖麻油、氢化鲸油、
糠蜡和类似物。

高级脂肪酸酰胺的例子为 C_{8-22} 脂肪酸酰胺、亚乙基二(C_{14-22} 脂肪
酸)酰胺和类似物。

在以上粘合剂中，特别优选的是选自以下物质的至少一种有机化
合物：硬脂酸、二十二烷酸、二聚酸、十八烷醇、二十二醇、2-乙基
癸醇、2-辛基癸醇、2-癸基四癸醇、硬脂酸丁酯、硬脂酸辛酯、柠檬
酸、苹果酸、琥珀酸、己二酸、丁烷四羧酸、柠檬酸单-(二-或三-)十
八烷基酯、苹果酸单十八烷基酯、乙酰柠檬酸三丁基酯、己二酸 2-乙
基己酯、己二酸辛酯、己二酸二异壬酯、己二酸月桂基酯、糠蜡、季
戊四醇硬脂酸酯、三羟甲基丙烷月桂酸酯、双甘油硬脂酸酯、聚乙烯
蜡、聚丙烯蜡和氢化石油树脂、单甘油酯，如甘油单硬脂酸酯、甘油
单月桂酸酯和类似物，以及酰胺如硬脂酰胺、油酰胺和类似物。

粘合剂的量不受特别限定，只要能够取得所需的效果，而且可根据
二缩醛和粘合剂的种类和组合方式来适当选择。但一般来说，可以
推荐的粘合剂量为相对于每 100 重量份式(1)所示二缩醛起始粉末，采
用 1-100 重量份，尤其是 2-20 重量份的粘合剂。如果该量低于 1 重量
份，难以得到所需的粒状产物，而超过 100 重量份的量则不会产生更
进一步的优点。

粒状二缩醛组合物

本发明的粒状二缩醛组合物可在等于或高于粘合剂熔点或软化点
但低于二缩醛熔点的某个温度下，通过搅拌包含起始二缩醛粉末和粘
合剂的混合物，然后将所得混合物模塑成颗粒，或通过将模塑而得的
颗粒进行粉碎而制成。

在制备包含起始二缩醛粉末和粘合剂的混合物时，通过使用粉状



粘合剂并将起始二缩醛粉末与粉状粘合剂进行预混，可有效地提高混合物的均匀性，因此进行上述预混是优选的。

5 在所得的本发明粒状二缩醛组合物中，构成二缩醛颗粒的二缩醛细晶体由于在模塑过程中受到的压力作用而聚集更加紧密。尽管粘合剂基本上包覆了每个二缩醛颗粒的全部或部分表面，但它也只是简单地粘附到二缩醛的部分或全部表面上。二缩醛颗粒内部的粘合剂浓度非常低，因此基本上没有粘合剂。

10 本发明粒状二缩醛组合物包含通过粘合剂相互粘结并经过压缩形成颗粒的二缩醛颗粒。这些颗粒可被粉碎成细粉末。

15 颗粒形态不受特别的限定，只要能够取得所需效果。具体地说，颗粒可以是微粒、松散材料、球体、半球体、连接在一起的双球、针、珠、板、锥体、角锥、平行四面体、立方体、六方体、圆柱体或柱体、细颗粒等形状的。

20 可以推荐的具体例子为平均截面直径为 0.5-100 毫米，优选 0.3-10 毫米，且平均长度为 0.5-100 毫米，优选 0.3-10 毫米的圆柱体状二缩醛组合物。其它形态可具有与上述圆柱体二缩醛组合物直径相似的尺寸。

25 用于制备颗粒的模塑机可以是常规使用的任何模塑机。可以推荐的有其中压缩比可调节的压片机、混合造粒机、粉碎机、挤压模塑机等。

30 无论使用哪一种模塑机，那么优选采用的条件是，使起始二缩醛颗粒经受一定的压力(压缩)，使之相对于模塑前能够有效地将起始二缩醛颗粒的二缩醛细晶体聚集得更加紧密，这样可形成表观比重为 0.5 或更高，如 0.5-1.4，尤其是 0.6-1.4 的粒状二缩醛组合物。



例如，如果使用压片机，可以推荐的压缩比为 1.1-10，尤其是 2-7。如果压缩比超过 10，所得粒状二缩醛组合物在熔融聚烯烃树脂中的分散性或溶解度趋于下降。

5

如果使用造粒机，通过挤塑法，如活塞挤出、辊挤出、螺杆挤出或类似方法进行造粒，压力的调节也是重要的。优选采用的条件应使得模塑所得二缩醛颗粒的表观比重为 0.5 或更高，例如为约 0.5-1.4。

10

二缩醛组合物的颗粒可通过使用冲击式粉碎机，如针式磨机或锤磨机、气流粉碎机如流化床气流粉碎机、振动粉碎机等进行粉碎。所得粉末可根据需要进行归类。所得粉状二缩醛组合物的平均粒径优选约 1 微米-约 0.5 毫米，更优选约 10-500 微米。

15

按照本发明的优选实施方案，除了粘合剂，可根据需要使用至少一种羧酸金属盐作为粒状二缩醛组合物的组分。这样可进一步提高粒状二缩醛组合物的流动性能。

20

可以推荐的羧酸金属盐为乳酸、 C_{8-22} 脂肪酸或 12-羟基硬脂酸的锂盐、钾盐、钙盐、铝盐、镁盐或锌盐。其中，优选硬脂酸钙、硬脂酸锂和 2-羟基硬脂酸锂。

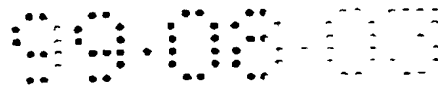
25

羧酸金属盐的推荐用量为相对于每 100 重量份式(1)二缩醛，采用 1-80 重量份，尤其是 10-50 重量份的羧酸金属盐。如果该用量低于 1 重量份，难以产生所需的流动性改进效果。另一方面，使用超过 80 重量份的用量没有任何特殊的优点。

本发明的粒状二缩醛组合物可通过，例如以下方法来制备。

30

(1)将二缩醛、相对二缩醛的一定比例的粘合剂、和如果需要的羧



酸金属盐或下述其它树脂添加剂装入挤出造粒机的料斗中。预混之后，在等于或高于粘合剂熔点或软化点且低于二缩醛熔点的某个温度下(例如，在 15-230℃，优选 25-180℃下)，加热搅拌该混合物，得到粉末状或膏状混合物。

5

(2)将粉末或膏体冷却至，如 15-120℃，优选 25-100℃之后，或在粘合剂保持液态的同时，将该混合物挤出，使之通过具有孔径为 0.5-5 毫米的孔的多孔盘，得到面条状混合物。然后将该面条状混合物切成长度为 1-5 毫米的圆柱体。这种面条状或圆柱状混合物可在大气压或减压下进行干燥。

10

另外，以上的粉末或膏体可使用压片机制成片剂。

类似地，本发明的粒状二缩醛组合物可在常规条件下，通过使用粉碎机或混合造粒机来制备。

15

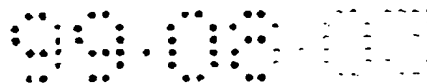
所得粒状二缩醛组合物的硬度优选为 1-80kg/cm²，最好 5-30kg/cm²。如果硬度超过 80kg/cm²，该组合物难以分散或溶解在熔融聚烯烃树脂中，往往产生鱼眼。另一方面，如果硬度低于 1kg/cm²，该组合物易于遭受破坏且难以转移。本文所用的“硬度”是指，使用 Kiya 型硬度测试仪 KHT-20(Kiya Seisakusho 的产品)测得的单位面积上的裂断强度。

20

无论采用何种生产工艺(模塑法)，被模塑成颗粒状的本发明粒状二缩醛组合物的表观比重为 0.5 或更高，例如为 0.5-1.4，尤其为约 0.6-1.4。因此，该颗粒状组合物无尘，也不会因熔化或类似原因而聚集，而且具有良好的流动性能。因此，该组合物可产生各种工业优点，如防止在料斗中壅塞，在导管中的流速增加、便于自动计量加料、并降低了储存或运输所用容器的尺寸。

25

30



通过使用针式磨机、气流粉碎机或类似装置粉碎颗粒，例如切割
面条状混合物得到的粒料、片剂或类似物，可制备出表观比重为 0.4
或更高，如 0.4-1.4，尤其 0.5-1.0 的细粉末，该细粉末不产生尘埃且
具有优异的流动性。此外，由于该细粉末不会聚集，因此它具有良好的
5 的储存稳定性。

在说明书和权利要求书中，模塑法所得颗粒的表观比重是将该组
合物的重量除以其体积而得到的，而通过粉碎颗粒状组合物而得到的
粉状组合物的表观比重是采用轻叩密实填充法，用度量圆柱体测得
10 的。

如果将模塑法得到的颗粒，例如切割面条状混合物得到的粒料、
片剂或类似物，或通过粉碎颗粒得到的粉末用作聚烯烃树脂的添加
剂，粘合剂不会抑制其在熔融聚烯烃树脂中进行结晶所需的分散性、
15 溶解度和活性，所述二缩醛本身具有结晶作用，这部分因为，粘合剂
在二缩醛熔化之前就熔化在熔融树脂中。但仍待澄清的是，为何本发
明的粒状二缩醛组合物在熔融聚烯烃树脂中具有改进的分散性或溶解
度。本发明的粒状二缩醛组合物的表观比重为 0.4 或更高，尤其是 0.5
或更高，而且具有优异的流动性能和可转移性。也就是说，本发明的
20 粒状二缩醛组合物在流动性能、和在熔融树脂中的分散性或溶解度方
面都令人满意。

聚烯烃树脂组合物

用于本发明的聚烯烃树脂是结晶度为 5-100%，优选 15-95% 的结
晶树脂，且具体包括聚乙烯基树脂、有规立构聚丙烯基树脂和有规立
25 构聚丁烯基树脂。

聚乙烯基树脂包括高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、低密度聚乙烯、
线性低密度聚乙烯、以及乙烯含量为 50% 重量或更高的乙烯共聚物。

聚丙烯基树脂包括，丙烯含量为 50% 重量或更高的丙烯均聚物和丙烯共聚物。

5 聚丁烯基树脂的例子包括，丁烯含量为 50% 重量或更高的丁烯均聚物和丁烯共聚物。

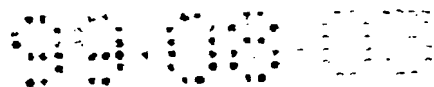
所有的以上共聚物都可以是无规共聚物和嵌段共聚物。这些树脂的有规立构性可以是全同立构和间同立构。

10 可用于形成以上共聚物的共聚单体包括 α -烯烃，如乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一烯、十二烯等；联环型单体，如 1,4-桥亚甲基环己烷等；(甲基)丙烯酸酯，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯等；乙酸乙烯酯；马来酸；和类似物。

15 作为用于制造这类聚合物的催化剂，可以没有任何限制地使用常规已知的那些，它不仅包括本领域常用的游离基聚合反应催化剂和 Ziegler-Natta 催化剂，而且还包括催化剂体系，其中包含承载在基于氯化镁之类卤化镁的载体上的过渡金属化合物(如，卤化钛如三氯化钛、四氯化钛等)与烷基铝化合物(如，三乙基铝、二乙基氯化铝等)的
20 组合；以及目前已迅速发展的各种金属茂催化剂。

用于本发明的聚烯烃树脂的熔体流动速率(下文简称“MFR”；JIS K 7210-1976)可根据所用模塑方法以及模塑制品所需的物理性能而适当选择，且通常为 0.01-200 克/10 分钟，优选为 0.05-100 克/10 分钟。
25 可以考虑使用在种类或 MFR 上不同的聚烯烃基树脂的混合物，只要该混合物的 MFR 在以上范围内。

30 为了改性聚烯烃树脂，以二缩醛计，本发明的粒状二缩醛组合物的加入量最好为 0.01-3phr(即，0.01-3 重量份每 100 重量份聚烯烃树脂)，尤其是 0.01-0.3phr。低于 0.01phr 的量导致成核效果小，难以达



到树脂改性效果，如提高透明性、机械性能等。超过 3phr 的量没有任何特殊的优点，因此是不经济的。

5 为了制备和模塑该聚烯烃树脂组合物，本发明二缩醛组合物和其它用于树脂的添加剂可分开加入聚烯烃树脂中。此外，树脂的添加剂，如游离基抑制剂、抗静电剂和类似物可首先与本发明二缩醛组合物进行混合以制备出母料。将该母料加入聚烯烃树脂中，然后模塑所得的聚烯烃树脂组合物，这样可极大地提高聚烯烃树脂模塑的工作效率。

10 作为树脂的添加剂，可以提及的有，例如由日本烯烃和苯乙烯塑料卫生联合会(Japan Hygienic Olefin and Styrene Plastic Association) (1995 年 1 月)编辑的“The Tables of Positive Lists of Additives”中所列的各种添加剂。其具体例子包括稳定剂[如，山梨酸钾、2-乙基己酸
15 锌等类似的金属化合物、环氧化大豆油、环氧化亚麻子油和类似的环氧化合物、蜜胺和类似的含氮化合物、亚磷酸三壬基苯酯和类似的磷化合物、以及 3,3'-硫代二丙酸二烷基(C_{12-18})酯和类似的硫化合物]、紫
20 外线吸收剂[如，2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮和类似的二苯甲酮系化合物、以及 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑和类似的苯并三唑系化合物]、抗氧化剂[，如 2,6-二-叔丁基-4-甲
25 基苯酚、四[亚甲基-3-(3', 5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯]甲烷和类似的酚化合物、以及 2,4-二-叔丁基-苯基亚磷酸酯和类似的磷化合物]、硅油[如，二甲基聚硅氧烷和甲基苯基聚硅氧烷]、填料[如，粘土、高岭土、滑石、水滑石、云母、沸石、珍珠石、硅藻土、碳酸钙、玻璃(珠、纤维)和木粉]、发泡剂、发泡助剂、交联剂、交联加速剂、抗静电剂、
30 阻燃剂、分散剂、加工助剂等。

为了制备本发明聚烯烃树脂组合物，尤其是聚烯烃树脂组合物粒料，可采用这样一种方法，其中包括：例如，以常规方式，在约 180-270℃，优选约 220-250℃的挤出机中，将包含聚烯烃树脂、本发明二缩醛组合物和根据需要的硬脂酸钙或以上添加剂的混合物熔化以形成



均匀的熔融树脂组合物，挤出该组合物，将该挤出产品冷却至约 120-20℃，然后切割该产品。

聚烯烃树脂模塑制品

5 为了模塑本发明的聚烯烃树脂组合物，任何常规模塑方法都是可用的，这些方法包括注射模塑、挤压模塑、吹塑、注射吹塑和类似方法。

10 在任何方法中，将模塑机设定在 200-300℃，优选 220-250℃的熔融树脂温度，然后通过熔化和捏合步骤、挤出步骤、和冷却步骤来模塑该组合物。冷却温度为 10-100℃，优选 20-60℃。

15 还优选按如下制备模塑制品：在树脂熔点附近的某个温度下，即在 120-170℃，优选 140-160℃下加热，通过挤压模塑并真空形成片材，得到片材。

20 该模塑制品在透明性、光泽和刚性方面具有改进，且可以较高的模塑速率加以制备。因此，该制品可制成注射器、连通管、袋、瓶或箱，而且可用于医疗装置、物理和化学装置、衣箱、食品容器、磁带盒、用于装工具或仪器的箱等。

 以下实施例更详细地说明本发明。测出二缩醛组合物的硬度和流动性能以及二缩醛粉末的平均粒径，然后按照如下方式进行评估。

25 (1)硬度(kg/cm²)

 粒状二缩醛组合物的硬度(裂断强度)用 Kiya 型硬度测试仪 KHT-20(Kiya Seisakusho 的产品)进行测量，然后将数据转化成单位面积下的数值。该测量和计算进行 10 次，然后由所得数值计算出平均值。

30 (2)流动性能



将 4 克样品均匀地放置在沿着干净不锈钢桶一侧壁延伸出的区域上, 所述桶长 17 厘米(L 厘米)、宽 13 厘米且深 1 厘米。将置有样品的面抬高 1 厘米以倾斜该桶, 然后在该位置上保持 30 秒。重复该步骤, 直到找到所有样品基本上都落到对面时被抬高面距离水平面的高度。以上试验进行 3 次以确定出平均值(H 厘米)。在所有样品基本上都落下时, 水平面与桶底面之间的角度(θ)可由 L 和 H 的数值计算出来 [$\theta = \sin^{-1}(H/L)$], 然后将该数值用作流动性的指数。H 数值(即, θ 值)越小, 流动性越好。

(3)二缩醛粉末的平均粒径

二缩醛粉末的平均粒径(微米)是使用具有激光衍射/散射装置的粒径分布测量仪“LA-910”(商品名, Horiba Seisakusho 的产品)测得的。

(4)粒状二缩醛组合物的表观比重

圆柱状二缩醛组合物的表观比重这样测定: 用游标卡尺测量圆柱体的尺寸以确定出其体积, 测量所述圆柱状组合物的准确重量, 然后将重量除以体积。

粉状二缩醛组合物的表观比重使用 100 毫升测量圆柱体, 通过轻叩密实填充法来确定。

(5)储存稳定性

将制备后的 100 克粒状二缩醛组合物立即放在纸袋中, 然后将之在 60℃ 的 Geer 炉中放置 3 天, 同时将 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 的负荷施加到整个组合物上。从炉中取出该袋, 冷却至室温, 然后目测粘连现象(检测受试粒状二缩醛组合物由于熔化而聚集成较大颗粒)。

在每个实施例中, 粘合剂包覆了构成粒状二缩醛组合物的二缩醛颗粒但并不渗透到其中, 这可通过以下试验来证实。

在偏光显微镜的交叉棱镜下, 观察样品, 同时以 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率



升温。结果确定，二缩醛颗粒在粘合剂熔化时并不熔化，而且固体二缩醛和液体粘合剂形成了一种两相结构。根据显微镜的观察，粘合剂浓度高的部分具有深色外观，而二缩醛部分的外观较浅。两相结构的存在表明，粘合剂并未渗透到二缩醛颗粒中。

5

实施例 1

5 (a)将 10 重量份聚丙烯蜡(数均分子量为 4000，熔点为 160℃)加入 100 重量份 1,3:2,4-双-O-(亚苄基)山梨醇细粉末(平均粒径为 5 微米)，然后在室温下进行预混以得到均匀的混合物。在加热至 180℃以
10 熔化粘合剂的同时，搅拌该混合物以制备出其颗粒被聚丙烯蜡所包覆的粉末。

15 随后，在冷却至 40℃的同时，使用挤出造粒机(Eck 造粒机，Fuji Denki Kogyo Co.,Ltd.的产品)，将该粉末挤过其上具有孔径为 5 毫米的孔的多孔盘，得到面条状组合物。

将所得面条状组合物切成 5 毫米长，这样得到圆柱状颗粒形式的二缩醛组合物，其平均截面直径为 5 毫米且平均长度为 5 毫米。

20 所得组合物的硬度为 15kg/cm²，H 值为 11 厘米($\theta=40^{\circ}\text{C}$)，且表观比重为 1.0。在试验该组合物的储存稳定性时，没有观察到粘连现象。

25 (b)称量出 100 重量份无规聚丙烯(乙烯含量为 3%重量的乙烯-丙烯无规共聚物；MFR=6 克/10 分钟)、0.03 重量份硬脂酸钙、0.03 重量份 Irganox 1010(商品名，Ciba Geigy 的产品)、0.01 重量份 Iragafos 168(商品名，Ciba Geigy 的产品)、和 0.25 重量份以上所得二缩醛组合物，然后进行干混。

30 在称重和干混过程中，没有观察到二缩醛组合物所产生的尘埃。

然后，在 240℃下，将干混物在挤出机中进行搅拌，得到均匀的熔料；然后将之挤出得到熔融树脂束料。用 30℃水冷却该束料，然后切成粒料。

5

(c)在 40℃的模塑温度下，将以上制得的粒料的 250℃熔料进行注射模塑，得到厚度为 1.0 毫米的片材。

10 使用浊度测量仪，按照 JIS K 7105 来测量 1.0 毫米厚片材的透明度。所得浊度值为 15.0，这表明已产生明显的透明性改进效果。

实施例 2

15 (a)按照实施例 1 的相同方式，制备出平均截面直径为 5 毫米且平均长度为 7 毫米的圆柱状二缩醛组合物，只是使用平均粒径为 10 微米的 100 重量份 1,3:2,4-双-O-(对-甲基亚苄基)山梨醇细粉末替代 100 重量份 1,3:2,4-双-O-(亚苄基)山梨醇细粉末(平均粒径为 5 微米)，而且使用 14 重量份硬脂酸单甘油酯和 1 重量份柠檬酸作为粘合剂来替代 10 重量份聚丙烯蜡。

20 所得组合物的硬度为 25kg/cm²，H 值为 12 厘米($\theta=45^{\circ}\text{C}$)，且表观比重为 1.1。在试验该组合物的储存稳定性时，没有观察到粘连现象。

25 (b)按照实施例 1 的相同方式，制备出聚丙烯树脂组合物，只是使用如上制得的圆柱状二缩醛组合物。

在称重和干混过程中，没有观察到二缩醛组合物所产生的尘埃。

30 (c)按照实施例 1 的相同方式，制备出片材，只是使用以上制得的树脂组合物，然后测试其透明性。该片材的浊度值为 10.0。

实施例 3

(a)按照实施例 1 的相同方式, 制备出平均截面直径为 3 毫米且平均长度为 3 毫米的圆柱状二缩醛组合物, 只是使用平均粒径为 5 微米的 100 重量份 1,3:2,4-双-O-(3,4-二甲基亚苄基)山梨醇细粉末替代 100 重量份 1,3:2,4-双-O-(亚苄基)山梨醇细粉末(平均粒径为 5 微米), 而且使用 7 重量份氢化蓖麻油和 5 重量份硬脂酸酰胺作为粘合剂来替代 10 重量份聚丙烯蜡。

所得组合物的硬度为 10kg/cm^2 , H 值为 11 厘米($\theta=40^\circ\text{C}$), 且表观比重为 1.1。在试验该组合物的储存稳定性时, 没有观察到粘连现象。

(b)按照实施例 1 的相同方式, 制备出树脂组合物, 只是使用以上制得的圆柱状的二缩醛组合物。

在称重和干混过程中, 没有观察到二缩醛组合物所产生的尘埃。

(c)按照实施例 1 的相同方式, 制备出片材, 只是使用以上制得的树脂组合物, 然后测试其透明性。该片材的浊度值为 10.3。

实施例 4

(a)按照实施例 1 的相同方式, 制备出平均截面直径为 5 毫米且平均长度为 5 毫米的圆柱状二缩醛组合物, 只是使用平均粒径为 20 微米的 100 重量份 1,3:2,4-双-O-(亚苄基)山梨醇细粉末替代 100 重量份 1,3:2,4-双-O-(亚苄基)山梨醇细粉末(平均粒径为 5 微米), 使用 10 重量份硬脂酸作为粘合剂来替代 10 重量份聚丙烯蜡, 并另外使用 12 重量份硬脂酸钙。

所得组合物的硬度为 13kg/cm^2 , H 值为 7 厘米($\theta=24^\circ\text{C}$), 且表观



比重为 1.0。在试验该组合物的储存稳定性时，没有观察到粘连现象。

(b)按照实施例 1 的相同方式，制备出树脂组合物，只是使用以上制得的圆柱状的二缩醛组合物。

5

在称重和干混过程中，没有观察到二缩醛组合物所产生的尘埃。

(c)按照实施例 1 的相同方式，制备出片材，只是使用以上制得的树脂组合物，然后测试其透明性。该片材的浊度值为 15.0。

10

实施例 5

(a)按照实施例 1 的相同方式，制备出平均截面直径为 5 毫米且平均长度为 5 毫米的二缩醛组合物，只是使用平均粒径为 10 微米的 1,3:2,4-双-O-(对-乙基亚苄基)山梨醇细粉末替代 1,3:2,4-双-O-(亚苄基)山梨醇细粉末(平均粒径为 5 微米)，并使用 3 重量份琥珀酸和 5 重量份硬脂酸作为粘合剂来替代 10 重量份聚丙烯蜡。

15

所得组合物的硬度为 6kg/cm^2 ，H 值为 11 厘米($\theta=40^\circ\text{C}$)，且表观比重为 0.8。在试验该组合物的储存稳定性时，没有观察到粘连现象。

20

(b)按照实施例 1 的相同方式，制备出树脂组合物，只是使用以上制得的圆柱状的二缩醛组合物。

在称重和干混过程中，没有观察到二缩醛组合物所产生的尘埃。

25

(c)按照实施例 1 的相同方式，制备出厚度为 1.0 毫米的片材，只是使用以上制得的树脂组合物，然后测试其透明性。该片材的浊度值为 11.5，这表明已产生明显的透明性改进效果。

30

对比例 1

按照实施例 1 的相同方式，制备出树脂组合物，只是使用平均粒径为 5 微米且表观比重为 0.18 的 1,3:2,4-双-O-(亚苄基)山梨醇细粉末来替代圆柱状二缩醛组合物。

5 在称出 1,3:2,4-双-O-(亚苄基)山梨醇细粉末并将之与其它组分干混时，没有看到尘埃产生。1,3:2,4-双-O-(亚苄基)山梨醇细粉末的 H 值为 16 厘米($\theta=70^{\circ}\text{C}$)。

10 在试验 1,3:2,4-双-O-(亚苄基)山梨醇细粉末的储存稳定性时，没有观察到粘连现象。

另外，按照实施例 1 的相同方式制备出片材，只是使用以上制得的树脂组合物，然后测试其透明性。浊度值为 15.5。

15 对比例 2

按照实施例 1 的相同方式制备出片材，只是不使用二缩醛组合物，然后测试其透明性。浊度值为 65.0。

对比例 3

20 按照日本未审专利公开号 126352/1989 中实施例 1 的步骤。即，将二十二烷酸与硬脂酸的等重混合物溶解在甲醇中，得到浓度为 25% 重量的溶液 160 克。将该溶液加热至 60°C ，然后加入 1.2 克的鲸蜡醇与 10 摩尔氧化乙烯的加成物作为表面活性剂。向所得混合物中慢慢加入 150 克的温水，得到一种乳液。将 60 克 1,3:2,4-双-O-(对-甲基亚苄基)山梨醇粉末加入该乳液中，然后搅拌所得混合物、过滤、用温水洗涤并干燥，得到 98 克的粉状二缩醛组合物。

25

该组合物的颗粒被脂肪酸所包覆。该组合物的表观比重为 0.35。

30 在试验该组合物的储存稳定性时，出现了严重的粘连现象。据推

测，这种粘连现象是由于用作涂料和占整个粉状组合物 40%重量的高级脂肪酸的熔化而造成的。

工业实用性

- 5 与常规的细粉末相比，通过将二缩醛转化成按照本发明的颗粒形式，可抑制尘埃产生，提供明显改进的工作环境、产生储存稳定性、并便于自动计量和转移，同时保持二缩醛的固有性能。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.